



6

J1017 U.S. PTO
09/897757

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le **15 JUIN 2001**

Pour le Directeur général de l'Institut
national de la propriété industrielle
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE



SIEGE
26 bis, rue de Saint Petersburg
75800 PARIS cedex 08
Téléphone : 01 53 04 53 04
Télécopie : 01 42 93 59 30
<http://www.inpi.fr>

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 540 W /260899

REMISE DES PIÈCES DATE 06.07.00 LIEU 99 N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI 0008860 DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE PAR L'INPI 06 JUL. 2000		1 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE François ANDREEFF Ingénieur en Chef au Département Brevets INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE 1 et 4, avenue de Bois-Préau 92852 RUEIL-MALMAISON CEDEX FRANCE	
Vos références pour ce dossier (facultatif) PPC0027-PC/SH			
Confirmation d'un dépôt par télécopie <input type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie			
2 NATURE DE LA DEMANDE		Cochez l'une des 4 cases suivantes	
Demande de brevet		<input checked="" type="checkbox"/>	
Demande de certificat d'utilité		<input type="checkbox"/>	
Demande divisionnaire		<input type="checkbox"/>	
<i>Demande de brevet initiale</i> <i>ou demande de certificat d'utilité initiale</i>		N°	Date <input type="text"/>
		N°	Date <input type="text"/>
Transformation d'une demande de brevet européen <i>Demande de brevet initiale</i>		<input type="checkbox"/>	Date <input type="text"/>
3 TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) PROCÉDE COMPRENANT DEUX ÉTAPES D'HYDRODESULFURATION D'ESSENCE ET UNE ÉLIMINATION INTERMÉDIAIRE DE L'H ₂ S FORME AU COURS DE LA PREMIÈRE ÉTAPE			
4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE		Pays ou organisation Date <input type="text"/> N° Pays ou organisation Date <input type="text"/> N° Pays ou organisation Date <input type="text"/> N° <input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
5 DEMANDEUR		<input type="checkbox"/> S'il y a d'autres demandeurs, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
Nom ou dénomination sociale		INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE	
Prénoms			
Forme juridique		Organisme professionnel	
N° SIREN			
Code APE-NAF			
Adresse	Rue	1 et 4, avenue de Bois-Préau	
	Code postal et ville	92852	RUEIL-MALMAISON CEDEX
Pays		FRANCE	
Nationalité		Française	
N° de téléphone (facultatif)		01.47.52.60.00	
N° de télécopie (facultatif)		01.47.52.70.03	
Adresse électronique (facultatif)			

REMISE DES PIÈCES DATE 06.07.00 LIEU 99 N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI 0008860		Réservé à l'INPI	
Vos références pour ce dossier : (facultatif)			
6 MANDATAIRE			
Nom		ANDREEFF	
Prénom		François	
Cabinet ou Société		INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE	
N ° de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel			
Adresse	Rue	1 et 4, avenue de Bois-Préau	
	Code postal et ville	92852 RUEIL-MALMAISON CEDEX	
N° de téléphone (facultatif)		01.47.52.62.84	
N° de télécopie (facultatif)			
Adresse électronique (facultatif)			
7 INVENTEUR (S)			
Les inventeurs sont les demandeurs		<input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non Dans ce cas fournir une désignation d'inventeur(s) séparée	
8 RAPPORT DE RECHERCHE			
Établissement immédiat ou établissement différé		<input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	
Paiement échelonné de la redevance		Paiement en trois versements, uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Oui <input type="checkbox"/> Non	
9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES		Uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Requête pour la première fois pour cette invention (joindre un avis de non-imposition) <input type="checkbox"/> Requête antérieurement à ce dépôt (joindre une copie de la décision d'admission pour cette invention ou indiquer sa référence) :	
Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes			
10 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire) Rueil, le 4 juillet 2000		INSTITUT FRANÇAIS DU PÉTROLE Département Brevets 	
		VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI 	

FRANÇOIS ANDREEFF
Ingénieur en Chef

DÉSIGNATION DE L'INVENTEUR

(si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

DEPARTEMENT DES BREVETS

26bis, rue de Saint-Petersbourg
75800 Paris Cédex 08
Tél. : 01 53 04 53 04 - Télécopie : 01 42 93 59 30

N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL

TITRE DE L'INVENTION :

PROCEDE COMPRENANT DEUX ETAPES D'HYDRODESULFURATION D'ESSENCE ET UNE
ELIMINATION INTERMEDIAIRE DE L'H₂S FORME AU COURS DE LA PREMIERE ETAPE

LE(S) SOUSSIGNÉ(S)

François ANDREEFF
Ingénieur en Chef au Département Brevets
INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE
1 et 4, avenue de Bois-Préau
92852 RUEIL-MALMAISON CEDEX FRANCE

DÉSIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) (indiquer nom, prénoms, adresse et souligner le nom patronymique)

DIDILLON Blaise
demeurant 38 rue E. Augier 92500 RUEIL-MALMAISON FRANCE

UZIO Denis
demeurant 8, square des Montferrands 78160 MARLY LE ROI FRANCE

NOCCA Jean-Luc
demeurant 1714 Cottage landing HOUSTON TX 77077 U.S.A.

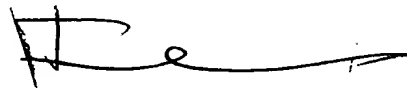
DEBUISSCHERT Quentin
demeurant 12, allée de la Pagerie 92500 RUEIL-MALMAISON FRANCE

NOTA : A titre exceptionnel, le nom de l'inventeur peut être suivi de celui de la société à laquelle il appartient (société d'appartenance) lorsque celle-ci est différente de la société déposante ou titulaire.

Date et signature (s) du (des) demandeur (s) ou du mandataire

Reut, le 4/07/00

INSTITUT FRANÇAIS DU PÉTROLE
Département Brevets



FRANÇOIS ANDREEFF
Ingénieur en Chef

La présente invention concerne un procédé de production d'essences à faible teneur en soufre, qui permet de valoriser la totalité d'une coupe essence contenant du soufre, de réduire les teneurs en soufre total de ladite coupe essence à de très faibles niveaux, sans diminution sensible du rendement en essence, et en minimisant la diminution de l'indice d'octane due à l'hydrogénation des oléfines. Ce procédé s'applique particulièrement lorsque l'essence à traiter est une essence de craquage catalytique contenant une teneur en soufre supérieure à 1000 ppm poids et/ou une teneur en oléfine supérieure à 30 % poids, quand la teneur en soufre recherchée dans l'essence désulfurée est inférieure à 50 ppm poids.

Art antérieur :

Les spécifications sur les carburants, visant à diminuer les émissions de polluants ce sont fortement sévériées depuis plusieurs années. Cette tendance risque de se poursuivre dans les années à venir. En ce qui concerne les essences, les spécifications les plus sévères concernent notamment la teneur en oléfines, en benzène et en soufre.

Les essences de craquage, qui peuvent représenter 30 à 50 % du pool essence, présentent l'inconvénient de contenir des concentrations importantes en soufre ce qui fait que le soufre présent dans les essences reformulées est imputable, à près de 90 %, aux essences de craquage (essences de craquage catalytique en lit fluidisé ou FCC, essence de vapocraquage, essences de cokage...). La désulfuration (l'hydrodésulfuration) des essences et principalement des essences de craquage est donc d'une importance évidente pour l'atteinte des spécifications.

Ces essences contiennent cependant des oléfines qui contribuent de façon significative à l'octane de l'essence reformulée et ainsi il est souhaitable de minimiser ou de contrôler leur saturation lors des traitements de désulfuration afin de minimiser les pertes en octane qui en résultent.

De nombreuses recherches ont été menées dans les dernières années afin de proposer des procédés ou des catalyseurs permettant de désulfurer les essences en tentant de minimiser les pertes en oléfines dues à l'hydrogénation. Ce travail a conduit

à l'émergence d'un certain nombre de procédés, dont certains sont aujourd'hui commercialisés, et qui sont capables de minimiser le taux d'hydrogénation des oléfines tout en permettant d'atteindre des taux de désulfurations requis pour l'atteinte des spécifications en vigueur.

5

Cependant les spécifications à venir vont se sévérer, c'est à dire qu'elles vont imposer des spécifications en soufre encore plus sévères. Par conséquent, il y a un continuel besoin de disposer de catalyseurs, ou de procédés, permettant d'atteindre des teneurs en soufre encore plus basses tout en préservant les oléfines et ce même pour des essences de craquage qui peuvent contenir des teneurs en soufre élevées, c'est à dire des teneurs supérieures à 1000 ppm poids et/ou pour des essences contenant des teneurs en oléfines élevées (supérieure à 30 % poids par rapport à l'essence de départ).

10

15

La demande de brevet EP-A-0 725 126 décrit un procédé d'hydrodésulfuration d'une essence de craquage dans lequel l'essence est séparée en une pluralité de fractions comprenant au moins une première fraction riche en composés faciles à désulfurer et une seconde fraction riche en composés difficiles à désulfurer. Avant d'effectuer cette séparation, il faut au préalable déterminer la distribution de produits soufrés au moyen d'analyses.

20

La demande de brevet français 99/02.336 décrit un procédé d'hydrodésulfuration en 2 étapes, une étape d'hydrogénation des composés soufrés insaturés et une étape de décomposition des composés soufrés saturés. Il n'y a pas d'élimination de l'H₂S présent ou formé entre ces deux étapes.

25

RESUME DE L'INVENTION :

La présente invention concerne un procédé de désulfuration en trois étapes des essences. Ce procédé est notamment particulièrement bien adapté à des essences de craquage présentant une teneur en soufre supérieure à 1000 ppm poids, que l'on désire abaisser à un niveau inférieur à 50 ppm poids et de préférence inférieure à 15 ppm poids.

30

Le procédé selon l'invention comprends au moins trois étapes :

- A) une première étape dans laquelle les composés soufrés présents dans l'essence sont au moins partiellement transformés en H₂S et en composés soufrés saturés.
- B) une deuxième étape visant à éliminer l'H₂S de l'essence produite dans l'étape A) ;
- C) une troisième étape dans laquelle les composés soufrés saturés restant dans l'essence sont transformés en H₂S.

5

10

Il comprend de plus éventuellement et de préférence, une étape d'hydrogénation sélective des composés diéniques et éventuellement acétyléniques, située avant l'étape A.

15

20

La présente invention concerne donc un procédé de production d'essences à faible teneur en soufre, qui permet de valoriser la totalité d'une coupe essence contenant du soufre et des oléfines, de réduire les teneurs en soufre dans ladite coupe essence à de très faibles niveaux et généralement à une valeur inférieure à 50 ppm voire inférieur à 15 ppm poids, sans diminution sensible du rendement en essence, et en minimisant la diminution de l'indice d'octane due à l'hydrogénation des oléfines. Le procédé est particulièrement adapté pour le traitement des essences présentant une teneur en soufre élevée, c'est à dire une teneur en soufre supérieure à 1000 ppm poids et/ou lorsque l'essence présente une teneur en oléfine élevée, c'est à dire supérieure à 30 % poids.

25

30

Le procédé selon l'invention comprend un traitement de la charge sur un premier catalyseur permettant d'hydrogéner au moins partiellement les composés soufrés aromatiques tels que par exemple les composés thiophéniques en se plaçant dans des conditions où l'hydrogénation des oléfines est limitée sur ce catalyseur (étape A), une étape permettant d'éliminer au moins en partie l'H₂S de l'essence ainsi traitée (étape B), puis un troisième traitement sur au moins un catalyseur permettant de décomposer au moins en partie les composés soufrés saturés avec une hydrogénation limitée des oléfines (étape C).

Dans certain cas il est possible d'envisager que l'étape C soit réalisé sur un enchaînement de catalyseurs par exemple l'enchaînement décrit dans la demande de brevet 99/02.336 tout en respectant les critères concernant la concentration en H₂S à l'entrée de la troisième étape selon la présente invention.

5

La charge du procédé selon l'invention est une coupe essence contenant du soufre et des oléfines, de préférence une coupe essence issue d'une unité de craquage, et de façon préférée une essence provenant majoritairement d'une unité de craquage catalytique. L'essence traitée peut aussi être un mélange d'essences
10 provenant de différents procédés de conversion tels les procédés de vapocraquage, de coking ou de viscoréduction (visbreaking selon la terminologie anglo-saxonne) voire des essences directement issues de la distillation des produits pétroliers. Les essences présentant des concentrations en oléfines importantes sont particulièrement adaptées pour être soumises au procédé selon l'invention.

15

Description détaillée l'invention :

Il a été décrit dans la demande de brevet 99/02.336 que l'association de deux catalyseurs adaptés pour l'hydrotraitement des essences de craquage catalytique dont
20 l'un permettant de transformer les composés insaturés du soufre présents dans l'essence, tels que par exemple les composés thiophéniques, et l'autre permettant de transformer sélectivement les composés saturés du soufre déjà présents dans l'essence ou produits lors de la première étape du traitement de l'essence, permet d'obtenir une essence désulfurée ne présentant pas de diminution importante de la
25 teneur en oléfines ou de l'indice d'octane. On a maintenant découvert et ceci fait l'objet de la présente invention, qu'il était possible d'obtenir des performances accrues du procédé, et ce surtout lorsque la teneur en soufre de l'essence est élevée c'est à dire supérieure à 1000 ppm poids et/ou lorsque la teneur en oléfines est supérieure à 30 % poids et que la teneur en soufre de l'essence visée est inférieure à 50 ppm poids voire
30 inférieure à 15 ppm poids.

Les espèces soufrées contenues dans les charges traitées par le procédé de l'invention peuvent être des mercaptans ou des composés hétérocycliques, tels que par exemple les thiophènes ou les alkyl-thiophènes, ou des composés plus lourds, comme

par exemple le benzothiophène ou le dibenzothiophène. Ces composés hétéro-cycliques, contrairement aux mercaptans, ne peuvent pas être éliminés par les procédés extractifs conventionnels. Ces composés soufrés sont par conséquent éliminés par le procédé selon l'invention qui conduit à leur décomposition au moins partielle en hydrocarbures et H₂S.

La teneur en soufre des coupes essences produites par craquage catalytique (FCC) dépend de la teneur en soufre de la charge traitée au FCC, ainsi que du point final de la coupe. Généralement, les teneurs en soufre de l'intégralité d'une coupe essence, notamment celles provenant du FCC, sont supérieures à 100 ppm en poids et la plupart du temps supérieures à 500 ppm en poids. Pour des essences ayant des points finaux supérieurs à 200°C, les teneurs en soufre sont souvent supérieures à 1000 ppm en poids, elles peuvent même dans certains cas atteindre des valeurs de l'ordre de 4000 à 5000 ppm en poids.

Les essences convenant particulièrement au procédé selon l'invention contiennent donc des concentrations en oléfines qui sont généralement comprises entre 5 et 60 % poids. Lorsque l'essence contient une teneur en soufre inférieure à 1000ppm, l'essence traitée dans le procédé selon l'invention contient de préférence plus de 30 % poids d'oléfinés.

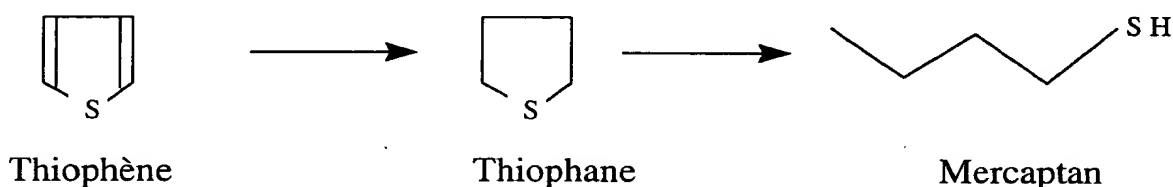
Les essences peuvent aussi contenir des concentrations significatives en dioléfinés c'est à dire des concentrations en dioléfinés pouvant aller jusqu'à 15 % poids. Généralement la teneur en dioléfinés est comprise entre 0,1 et 10 % poids. Lorsque la teneur en dioléfinés est supérieures à 1 % poids voire supérieure à 0,5 % poids, l'essence peut, avant de subir les étapes A, B et C du procédé selon l'invention, être soumise à un traitement d'hydrogénation sélective visant à hydrogéner au moins en partie les dioléfinés présente dans ladite essence.

L'essence peut également contenir de façon naturelle des composés azotés. La concentration en azote de l'essence est généralement inférieure à 1000 ppm poids et est généralement comprise entre 20 et 500 ppm poids.

Cette essence contient de préférence une teneur en soufre supérieure à 1000 ppm poids. La gamme de points d'ébullition s'étend typiquement depuis environ les points d'ébullitions des hydrocarbures à 5 atomes de carbone (C5) jusqu'à environ 250°C. Le point final de la coupe essence dépend de la raffinerie dont elle est issue et des contraintes du marché, mais reste généralement dans les limites indiquées ci-avant. Dans certains cas, et afin d'optimiser la configuration du procédé, il peut être avantageux de faire subir à l'essence différents traitements avant de la soumettre au procédé selon l'invention. L'essence peut, par exemple, subir des fractionnements ou tout autre traitement avant d'être soumise au procédé selon l'invention sans que ces traitements ne limite la portée de l'invention.

Pour ce type d'essence, l'analyse de la nature des composés soufrés montrent que le soufre est essentiellement présent sous forme de composés thiophéniques (thiophène, méthylthiophènes, alkylthiophènes...) et, en fonction du point final de l'essence à traitée, de composés benzothiophéniques, alkylbenzothiophéniques, voire de composés dérivés du dibenzothiophène.

Le procédé selon l'invention comprend tout d'abord un traitement (étape A) de l'essence sur un catalyseur permettant d'hydrogéner au moins en partie des composés soufrés insaturés tels que par exemple les composés thiophéniques, en composés saturés tels que par exemple les thiophanes (ou thiacyclopentane) ou en mercaptans selon une succession de réactions décrites ci-après:



25

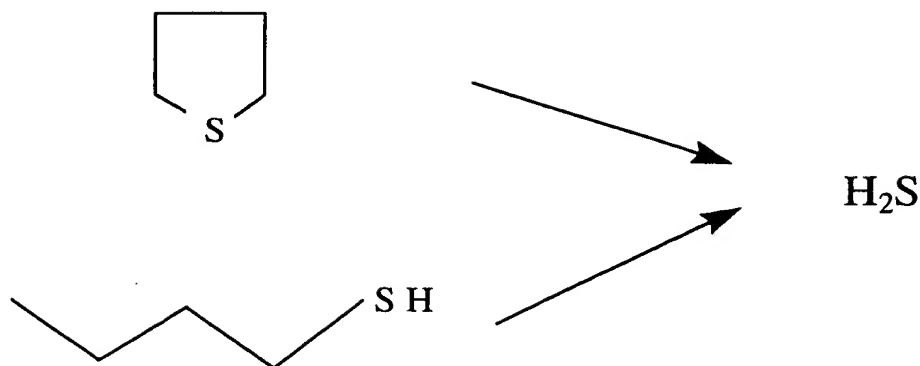
Cette réaction d'hydrogénation peut être réalisée sur un catalyseur d'hydrotraitement (d'hydrodésulfuration) conventionnel comprenant un métal du groupe VIII et un métal du groupe VIb en partie sous forme de sulfures. Quand un tel catalyseur est utilisé, les conditions opératoires sont ajustées afin de pouvoir hydrogéner au moins en partie les composés thiophéniques tout en limitant l'hydrogénation des oléfines.

30

Lors de cette étape, les composés thiophéniques, benzothiophéniques et dibenzothiophéniques s'ils sont présents dans l'essence à traiter, sont généralement transformés de façon significative, c'est à dire qu'à l'issue de la première étape, la teneur en composés thiophéniques, benzothiophéniques ou dibenzothiophéniques représente au plus 20 % de celle de l'essence de départ. De plus, cette étape d'hydrogénation s'accompagne de la production significative d'H₂S par décomposition totale des composés soufrés initialement présent dans la charge. Le taux de décomposition des composés soufrés présents dans la charge en H₂S, qui accompagne l'hydrogénation des composés soufrés insaturés, est généralement supérieur à 50 %.

Le procédé selon l'invention comprend une deuxième étape où l'H₂S est au moins en partie éliminé de l'effluent obtenu à l'issue de l'étape A. Cette étape peut être réalisée au moyen de toutes techniques connues de l'homme du métier. Elle peut être réalisée directement dans les conditions dans lesquelles se trouve l'effluent à l'issue de l'étape A où après que ces conditions aient été changées afin de faciliter l'élimination d'au moins une partie de l'H₂S. Comme technique envisageable, on peut par exemple citer, une séparation gaz/liquide (où le gaz se concentre en H₂S et le liquide est appauvri en H₂S et est envoyé directement à l'étape C), une étape de stripage de l'essence pratiquée sur une fraction liquide de l'essence obtenue après l'étape A, une étape de lavage aux amines, là encore pratiquée sur une fraction liquide de l'essence obtenue après l'étape A, une captation de l'H₂S par une masse absorbante opérant sur l'effluent gazeux ou liquide obtenu après l'étape, une séparation de l'H₂S de l'effluent gazeux ou liquide par une membrane. A l'issue de ce traitement la teneur en soufre sous forme d'H₂S est généralement inférieure à 500 ppm poids par rapport à l'essence de départ. D'une façon préférée cette teneur est ramenée, à l'issue de l'étape B à une valeur comprise entre 0,2 et 300 ppm poids et de façon encore préférée à une valeur comprise entre 0,5 et 150 ppm poids.

Le procédé selon l'invention comprend une troisième étape (étape C) dans laquelle les composés saturés soufrés sont convertis en H₂S selon les réactions :



Ce traitement peut être réalisé au moyen de tout catalyseur permettant la conversion des composés saturés du soufre (principalement les composés de type thiophanes ou de type mercaptans). Il peut par exemple être effectué en utilisant un catalyseur à base de nickel, de molybdène, de cobalt, de tungstène de fer où d'étain. De façon préférée, le traitement est effectué en présence d'un catalyseur à base de nickel, de nickel et d'étain, de cobalt et de fer, de cobalt et de tungstène.

L'essence ainsi désulfurée est ensuite éventuellement strippée, afin d'éliminer l' H_2S produit lors de l'étape C.

Par rapport à l'invention décrite dans la demande de brevet 99/02.336, l'invention ici proposée présente comme avantage:

- de pouvoir atteindre des taux de désulfuration de l'essence plus élevées, c'est à dire des teneurs en soufre résiduelles beaucoup plus basse et ce notamment lorsque l'essence à traiter présente une teneur élevée en soufre c'est à dire une teneur en soufre supérieure à 1000 ppm et/ou une teneur en oléfine supérieure à 30 % poids;
- d'opérer l'étape C dans des conditions de températures beaucoup plus douces, ce qui présente des avantages au niveau du procédé notamment en permettant une intégration thermique mieux optimisée entre la section réactionnelle de l'étape A et de l'étape C.

Dans le cas d'essence à forte teneur en soufre et/ou lorsque le taux de transformation des composés soufrés insaturés en composés soufrés saturés n'est pas

suffisant dans l'étape A, il peut être avantageux de réaliser l'étape C avec un enchaînement de catalyseurs comprenant au moins un catalyseur décrit pour l'étape A et au moins un catalyseur décrit pour l'étape C.

5 Les étapes du procédé selon l'invention sont décrites plus en détail ci après.

- Hydrogénation des diènes (étape optionnelle avant l'étape A) :

10 L'hydrogénation des diènes est une étape facultative mais avantageuse, qui permet d'éliminer, avant hydrodésulfuration, la presque totalité des diènes présents dans la coupe essence contenant du soufre à traiter. Elle se déroule généralement en présence d'un catalyseur comprenant au moins un métal du groupe VIII, de préférence choisi dans le groupe formé par le platine, le palladium et le nickel, et un support. On emploiera par exemple un catalyseur à base de nickel déposé sur un support inerte, tel
15 que par exemple de l'alumine, de la silice ou un support contenant au moins 50 % d'alumine. Ce catalyseur opère sous une pression de 0,4 à 5 MPa, à une température de 50 à 250 °C, avec une vitesse spatiale horaire du liquide de 1 à 10 h⁻¹. Un autre métal peut être associé pour former un catalyseur bimétallique, tel que par exemple le molybdène ou le tungstène.

20

Il peut être particulièrement avantageux, surtout lorsqu'on traite des coupes dont le point d'ébullition est inférieur à 160 °C, d'opérer dans des conditions telles qu'un adoucissement au moins partiel de l'essence soit obtenu, c'est-à-dire une certaine réduction de la teneur en mercaptans. Pour ce faire, on peut utiliser la procédure
25 décrite dans la demande de brevet FR-A-2 753 717, qui utilise un catalyseur à base de palladium.

Le choix des conditions opératoires est particulièrement important. On opérera le plus généralement sous pression en présence d'une quantité d'hydrogène en faible
30 excès par rapport à la valeur stoechiométrique nécessaire pour hydrogéner les dioléfinés. L'hydrogène et la charge à traiter sont injectés en courants ascendants ou descendants dans un réacteur de préférence à lit fixe de catalyseur. La température est comprise le plus généralement entre environ 50 et environ 250 °C, et de préférence entre 80 et 230 °C, et de manière plus préférée entre 120 et 200 °C.

La pression est suffisante pour maintenir plus de 80 %, et de préférence plus de 95 % en poids de l'essence à traiter en phase liquide dans le réacteur ; elle est le plus généralement comprise entre 0,4 et 5 MPa et de préférence supérieure à 1 MPa. La pression est avantageusement comprise entre 1 et 4 MPa. La vitesse spatiale est
5 comprise entre environ 1 et environ 10 h⁻¹, de préférence entre 4 et 10 h⁻¹.

L'essence de craquage catalytique peut contenir jusqu'à quelques % poids de dioléfinés. Après hydrogénation, la teneur en dioléfinés est généralement réduite à moins de 3000 ppm, voire moins de 2500 ppm et de manière plus préférée moins de
10 1500 ppm. Dans certains cas, il peut être obtenu moins de 500 ppm. La teneur en diènes après hydrogénation sélective peut même si nécessaire être réduite à moins de 250 ppm.

Selon une réalisation de l'invention, l'étape d'hydrogénation des diènes se
15 déroule dans un réacteur catalytique d'hydrogénation qui comprend une zone réactionnelle catalytique traversée par la totalité de la charge et la quantité d'hydrogène nécessaire pour effectuer les réactions désirées.

- Hydrogénation des composés insaturés du soufre (étape A) :

20 Cette étape consiste à transformer au moins une partie des composés insaturés du soufre tels que les composés thiophéniques, en composés saturés par exemple en thiophanes (ou thiacyclopentanes) ou en mercaptans.

25 Cette étape peut par exemple est réalisée par passage de la charge à traiter, en présence d'hydrogène, sur un catalyseur contenant au moins un élément du groupe VIII et/ou au moins un élément du groupe VIb au moins en partie sous forme sulfure, à une température comprise entre environ 210°C et environ 350°C, de préférence entre 220°C et 320°C et de manière plus préférée entre 220°C et 290°C, sous une pression
30 généralement comprise entre environ 1 et environ 5 MPa, de préférence entre 1 et 4MPa et de manière plus préférée entre 1,5 et 3MPa. La vitesse spatiale du liquide est comprise entre environ 1 et environ 10 h⁻¹ (exprimée en volume de liquide par volume de catalyseur et par heure), de préférence entre 3h⁻¹ et 8 h⁻¹. Le rapport H₂/HC est compris entre 100 à 600 litres par litre et préférentiellement de 300 à 600 litres par litre.



Pour réaliser, au moins en partie, l'hydrogénation des composés soufrés insaturés de l'essence selon le procédé de l'invention, on utilise en général au moins un catalyseur d'hydrodésulfuration, comprenant au moins un élément du groupe VIII (métaux des groupes 8, 9 et 10 de la nouvelle classification, c'est-à-dire le fer, le ruthénium, l'osmium, le cobalt, le rhodium, l'iridium, le nickel, le palladium ou le platine) et/ou au moins un élément du groupe VIb (métaux du groupe 6 de la nouvelle classification, c'est-à-dire le chrome, le molybdène ou le tungstène), sur un support approprié. De préférence, l'élément du groupe VIII, lorsqu'il est présent, est généralement le nickel ou le cobalt, et l'élément du groupe VIb, lorsqu'il est présent, est généralement le molybdène ou le tungstène. Des combinaisons telles que nickel-molybdène ou cobalt-molybdène sont préférées. Le support du catalyseur est habituellement un solide poreux, tel que par exemple une alumine, une silice-alumine ou d'autres solides poreux, tels que par exemple de la magnésie, de la silice ou de l'oxyde de titane, seuls ou en mélange avec de l'alumine ou de la silice-alumine.

Après introduction du ou des éléments et éventuellement mise en forme du catalyseur (lorsque cette étape est réalisée sur un mélange contenant déjà les éléments de base), le catalyseur est dans une première étape activé. Cette activation peut correspondre soit à une oxydation, puis à une réduction, soit à une réduction directe, soit à une calcination uniquement. L'étape de calcination est généralement réalisée à des températures allant d'environ 100 à environ 600 °C et de préférence comprises entre 200 et 450 °C, sous un débit d'air.

Le catalyseur préférentiellement utilisé dans cette étape est un catalyseur comprenant un support à base d'alumine dont la surface spécifique est inférieure à 200 m²/g, et comprenant au moins un élément choisi dans le groupe constitué par le cobalt, le molybdène, le nickel ou le tungstène et de préférence choisi dans le groupe constitué par le cobalt, le molybdène et le tungstène. De façon encore plus préférée le catalyseur selon l'invention contient au moins du cobalt et du molybdène. De plus, la teneur en molybdène, lorsque cet élément est présent est de préférence supérieure à 10 % poids exprimée en oxyde de molybdène, la teneur en cobalt, lorsque cet élément est présent, est de préférence supérieure à 1 % poids (exprimée en oxyde de cobalt II). Pour les catalyseurs à base de molybdène, la densité de molybdène dans le

catalyseur, exprimée en gramme de MoO₃ par mètre carré de support est supérieure à 0,05 g/m² de support.

L'étape de réduction est réalisée dans des conditions permettant de convertir au moins une partie des formes oxydées du métal de base en métal. Généralement, elle consiste à traiter le catalyseur sous un flux d'hydrogène à une température au moins égale à 300 °C. La réduction peut également être réalisée en partie au moyen de réducteurs chimiques.

Le catalyseur est de préférence utilisé au moins en partie sous sa forme sulfurée. L'introduction du soufre peut intervenir entre différentes étapes d'activation. De préférence, aucune étape d'oxydation n'est réalisée lorsque le soufre ou un composé soufré est introduit sur le catalyseur. Le soufre ou un composé soufré peut être introduit *ex situ*, c'est-à-dire en dehors du réacteur où le procédé selon l'invention est réalisé, ou *in situ*, c'est-à-dire dans le réacteur utilisé pour le procédé selon l'invention. Dans ce dernier cas, le catalyseur est de préférence réduit dans les conditions décrites précédemment, puis sulfuré par passage d'une charge contenant au moins un composé soufré, qui une fois décomposé conduit à la fixation de soufre sur le catalyseur. Cette charge peut être gazeuse ou liquide, par exemple de l'hydrogène contenant de l'H₂S, ou un liquide contenant au moins un composé soufré.

D'une façon préférée, le composé soufré est ajouté sur le catalyseur *ex situ*. Par exemple, après l'étape de calcination, un composé soufré peut être introduit sur le catalyseur en présence éventuellement d'un autre composé. Le catalyseur est ensuite séché, puis transféré dans le réacteur servant à mettre en oeuvre le procédé de l'invention. Dans ce réacteur, le catalyseur est alors traité sous hydrogène afin de transformer au moins une partie du métal principal en sulfure. Une procédure qui convient particulièrement à l'invention est celle décrite dans les brevets FR-B- 2 708 596 et FR-B- 2 708 597.

Dans le procédé selon l'invention la conversion des composés soufrés insaturés est supérieure à 15 % et de préférence supérieure à 50 %. Dans le même temps le taux d'hydrogénation des oléfines est de préférence inférieur à 50 % et de façon préférée inférieure à 40 % au cours de cette étape.

L'effluent qui a subi ce premier traitement est ensuite envoyé à l'étape B qui permet d'éliminer au moins en partie l'H₂S présent à l'issue de l'étape A.

- Elimination de l'H₂S de l'effluent de l'étape A (Etape B):

5

Dans cette étape la concentration en H₂S est diminuée. L'élimination de l'H₂S peut être réalisée de différentes manières pour la plupart connues de l'homme du métier. On peut par exemple citer l'adsorption d'une partie de l'H₂S contenu dans l'effluent de l'étape A par une masse absorbante à base d'un oxyde métallique, de préférence choisie dans le groupe constitué par l'oxyde de zinc, l'oxyde de cuivre ou l'oxyde de molybdène. Cette masse adsorbante est de préférence régénérable. Sa régénération peut être réalisée de façon continue ou discontinue par exemple au moyen d'un traitement thermique sous atmosphère oxydante ou réductrice. La masse absorbante peut être utilisée en lit fixe ou en lit mobile. Elle peut opérer directement sur l'effluent de l'étape A, ou sur cet effluent ayant subi des traitements (par exemple un refroidissement ou une séparation...). Une autre méthode consiste à réaliser une séparation membranaire de l'H₂S en utilisant une membrane sélective opérant sur un effluent liquide ou gazeux issue de l'étape A. L'une des zones de la séparation peut contenir une masse absorbante afin de favoriser le transfert de l'H₂S à travers la paroi de la membrane. Une autre méthode peut consister à refroidir l'effluent de l'étape A et à produire un gaz riche en H₂S et une phase liquide appauvrie en H₂S. La phase gaz peut alors être traitée dans une unité de lavage aux amines. La phase liquide et la phase gaz peuvent ensuite être remélangées et envoyées à l'étape C. La fraction liquide peut par ailleurs subir d'autres traitements tels qu'un stripping avec de l'hydrogène, de l'azote ou de la vapeur d'eau, une extraction de l'H₂S, un lavage aux amines, un lavage par une solution de soude afin de diminuer sa teneur en H₂S.

- Décomposition des composés saturés du soufre (Etape C):

30

Dans cette étape, les composés saturés du soufre sont transformés, en présence d'hydrogène sur un catalyseur adapté. Cette transformation est réalisée, sans hydrogénation des oléfines, c'est à dire qu'au cours de cette étape l'hydrogénation des oléfines est limitée à 20 % par rapport à la teneur de l'essence de départ, et de préférence, limitée à 10 % par rapport à la concentration en oléfines de l'essence.

Les catalyseurs qui peuvent convenir à l'invention, sans que cette liste soit limitative, sont des catalyseurs comprenant au moins un métal choisi dans le groupe constitué par le nickel, le cobalt, le fer, le molybdène et le tungstène et. De manière plus préférée les catalyseurs de cette étape sont à base de nickel. Ces métaux sont de
5 préférence supportés et utilisés sous leur forme sulfurée.

La teneur en métal du catalyseur utilisé selon l'invention est généralement comprise entre environ 1 et environ 60 % poids et de préférence entre 5 et 20 % poids. De façon préférée, le catalyseur est généralement mis en forme, de préférence sous
10 forme de billes, d'extrudés, de pastilles, ou de trilobes. Le métal peut être incorporé au catalyseur sur le support préformé, il peut également être mélangé avec le support avant l'étape de mise en forme. Le métal est généralement introduit sous la forme d'un sel précurseur, généralement soluble dans l'eau, tel que par exemple les nitrates, les heptamolybdates. Ce mode d'introduction n'est pas spécifique de l'invention. Tout autre
15 mode d'introduction connu de l'homme du métier convient pour la mise en œuvre de l'invention.

Les supports des catalyseurs utilisés dans le procédé de l'invention sont généralement des solides poreux choisis parmi les oxydes réfractaires, tels que par
20 exemple, les aluminés, les silices et les silices-aluminés, la magnésie, ainsi que l'oxyde de titane et l'oxyde de zinc, ces derniers oxydes pouvant être utilisés seuls ou en mélange avec de l'alumine ou de la silice-alumine. De préférence, les supports sont des aluminés de transition ou des silices dont la surface spécifique est comprise entre 25 et 350 m²/g. Les composés naturels (par exemple kieselguhr ou kaolin) peuvent
25 également convenir comme supports pour les catalyseurs du procédé selon l'invention.

Après introduction du métal et éventuellement mise en forme du catalyseur (lorsque cette étape est réalisée avec un mélange contenant déjà le métal de base), le catalyseur est dans une première étape activé. Cette activation peut correspondre soit
30 à une oxydation, puis à une réduction, soit à une réduction directe, soit à une calcination uniquement. L'étape de calcination est généralement réalisée à des températures allant d'environ 100 à environ 600 °C et de préférence comprises entre 200 et 450 °C, sous un débit d'air. L'étape de réduction est réalisée dans des conditions permettant de convertir au moins une partie des formes oxydées du métal

de base en métal. Généralement, elle consiste à traiter le catalyseur sous un flux d'hydrogène à une température au moins égale à 300 °C. La réduction peut aussi être réalisée en partie au moyen de réducteurs chimiques.

5 Le catalyseur est de préférence utilisé au moins en partie sous sa forme sulfurée. Ceci présente l'avantage de limiter au maximum les risques d'hydrogénation des composés insaturés tels que les oléfines ou les composés aromatiques pendant la phase de démarrage. L'introduction du soufre peut intervenir entre différentes étapes d'activation. De préférence, aucune étape d'oxydation n'est réalisée lorsque le soufre
10 ou un composé soufré est introduit sur le catalyseur. Le soufre ou un composé soufré peut être introduit *ex situ*, c'est-à-dire en dehors du réacteur où le procédé selon l'invention est réalisé, ou *in situ*, c'est-à-dire dans le réacteur utilisé pour le procédé selon l'invention. Dans ce dernier cas, le catalyseur est de préférence réduit dans les conditions décrites précédemment, puis sulfuré par passage d'une charge contenant au
15 moins un composé soufré, qui une fois décomposé conduit à la fixation de soufre sur le catalyseur. Cette charge peut être gazeuse ou liquide, par exemple de l'hydrogène contenant de l'H₂S, ou un liquide contenant au moins un composé soufré.

D'une façon préférée, le composé soufré est ajouté sur le catalyseur *ex situ*. Par
20 exemple, après l'étape de calcination, un composé soufré peut être introduit sur le catalyseur en présence éventuellement d'un autre composé. Le catalyseur est ensuite séché, puis transféré dans le réacteur servant à mettre en oeuvre le procédé selon l'invention. Dans ce réacteur, le catalyseur est alors traité sous hydrogène afin de transformer au moins une partie du métal principal en sulfure. Une procédure qui
25 convient particulièrement à l'invention est celle décrite dans les brevets FR-B- 2 708 596 et FR-B- 2 708 597.

Après sulfuration, la teneur en soufre du catalyseur est en général comprise entre 0,5 et 25 % poids, de préférence entre 4 et 20 % poids.

30 L'hydrotraitement réalisé au cours de cette étape a pour but de convertir en H₂S les composés soufrés saturés de l'essence qui a déjà subi un traitement préalable, de façon à obtenir un effluent, qui répondra aux spécifications désirées en terme de teneur en composés soufrés. L'essence ainsi obtenue présente un indice d'octane un peu plus

faible, du fait de la saturation partielle mais inévitable des oléfines, que celui de l'essence à traiter. Toutefois cette saturation est limitée.

Les conditions opératoires du catalyseur permettant de décomposer les composés saturés du soufre en H_2S doivent être ajustées de manière à atteindre le niveau d'hydrodésulfuration désiré, et afin de minimiser la perte en octane résultant de la saturation des oléfines. Le second catalyseur (catalyseur de l'étape C) utilisé dans le procédé selon l'invention permet généralement de ne convertir qu'au plus 20 % des oléfines, de préférence au plus 10 % des oléfines.

Le traitement visant à décomposer les composés soufrés saturés lors de la première étape du procédé (étape A) est effectué en présence d'hydrogène, avec le catalyseur à base d'un métal, tel que de manière plus préférée le nickel, à une température comprise entre environ $200^{\circ}C$ et environ $350^{\circ}C$, de préférence entre $250^{\circ}C$ et $350^{\circ}C$, de manière plus préférée entre $260^{\circ}C$ et $320^{\circ}C$, sous une pression faible à modérée généralement comprise entre environ 0,5 et environ 5 MPa, de préférence entre 0,5 MPa et 3 MPa, de manière plus préférée entre 1 et 3 MPa. La vitesse spatiale du liquide est généralement comprise entre environ 0,5 et environ $10\ h^{-1}$ (exprimée en volume de liquide par volume de catalyseur et par heure), de préférence entre 1 et $8\ h^{-1}$. Le rapport H_2/HC est ajusté en fonction des taux d'hydrodésulfuration désirés dans la gamme généralement comprise entre environ 100 et environ 600 litres par litres, de préférence entre 100 et 300 litres par litres. Tout ou partie de cet hydrogène peut provenir de l'étape A ou d'un recyclage de l'hydrogène non consommé issu de l'étape C.

- Mise en œuvre du procédé :

Une des possibilités de mise en œuvre du procédé selon l'invention, peut par exemple consister à faire passer l'essence à hydrotraiter à travers un réacteur contenant un catalyseur permettant, au moins en partie, l'hydrogénation des composés soufrés insaturés, tel que par exemple les composés thiophéniques, en composés saturés du soufre (étape A) et l'élimination de l' H_2S (étape B), puis à travers un réacteur contenant un catalyseur permettant de décomposer les composés saturés du soufre en H_2S (étape C). L'étape d'élimination de l' H_2S peut également être effectuée

dans le réacteur de l'étape C ou encore pour partie dans chacun des 2 réacteurs. L'étape d'élimination peut également être en partie ou intégralement située en dehors des réacteurs des étapes A et C.

- 5 Dans une autre configuration qui convient également, les deux catalyseurs des étapes A et C sont placés en série dans le même réacteur et une masse adsorbante de l'H₂S est placée entre les deux catalyseurs afin d'éliminer au moins en partie l'H₂S produit dans la première zone catalytique (étape B). Dans une telle configuration la masse adsorbante, une fois saturée en H₂S peut être soit remplacée, soit régénérée.
- 10 Dans ce dernier cas la régénération peut être réalisée de façon discontinue ou de façon continue en fonction de la masse adsorbante utilisée.

- Dans tous les cas, les deux zones catalytiques peuvent opérer dans des conditions différentes de pression, de VVH, de température, de rapport H₂/charge. Des
- 15 systèmes peuvent être implantés afin de dissocier les conditions opératoires des deux zones de réactionnelles.

- Il peut également être envisagée de réaliser un enchaînement qui consiste à faire passer l'essence à hydrotraiter à travers un réacteur contenant un catalyseur
- 20 permettant, au moins en partie, l'hydrogénation des composés soufrés insaturés, en composés saturés du soufre (étape A), puis à réaliser séparément ou de manière simultanée une étape d'élimination de l'H₂S, puis à réaliser l'étape C dans un réacteur contenant un enchaînement de catalyseurs comprenant au moins un catalyseur du même type que celui utilisé dans la première étape du procédé (étape A) et au moins
- 25 un catalyseur permettant de décomposer les composés saturés du soufre en H₂S (étape C).

- Avec les enchaînements proposés pour le procédé selon l'invention, il est possible d'atteindre des taux d'hydrodésulfuration élevés tout en limitant la perte en
- 30 oléfines et par conséquent la diminution de l'indice d'octane.

Les exemples ci-après illustrent l'invention sans en limiter la portée.

Ex m pl 1 : Prétraitement d la charg par hydrog ´nation s ´l ctiv

Le tableau 1 présente les caractéristiques de la charge (essences de craquage catalytique) traitées par le procédé selon l'invention. Les méthodes d'analyses utilisées pour caractériser les charges et effluents sont les suivantes :

- chromatographie en phase gaz (CPG) pour les constituants hydrocarbonés ;
- méthode NF M 07052 pour le soufre total ;
- méthode NF EN 25164/M 07026-2/ISO 5164/ASTM D 2699 pour l'indice d'octane recherche ;
- méthode NF EN 25163/M 07026-1/ISO 5163/ASTM D 2700 pour l'indice d'octane moteur.

Tableau 1 : Caractéristiques de la charge utilisée

	Charge
Densité	0,78
Point initial (°C)	63°C
Point final (°C)	250°C
Teneur en oléfines (% pds)	31.3
Teneur en diènes	1,4
S total (ppm)	2062
RON	91
MON	80
(RON + MON)/2	85.5

Cette charge est prétraitée au moyen d'une étape d'hydrogénation sélective. L'hydrogénation des dioléfines est effectuée sur un catalyseur HR945® à base de nickel et de molybdène, commercialisé par la société Procatalyse. Le test est effectué en réacteur continu de type lit traversé, la charge et l'hydrogène étant introduit par le bas du réacteur. 60 ml de catalyseur sont introduits dans le réacteur après avoir été préalablement sulfurés ex situ pendant 4 heures, sous une pression de 3,4 Mpa, à 350°C, au contact d'une charge constituée de 2 % en poids de soufre sous forme de diméthylsulfure dans du n-heptane. Le catalyseur est ensuite transféré dans le réacteur où l'hydrogénation des dioléfines est réalisée. L'hydrogénation est ensuite réalisée dans les conditions suivantes : T=190°C, P=2,7 Mpa, VVH=6h-1 et H₂/HC=151/1. Après hydrogénation des dioléfines, la teneur en dioléfines est de 0,1 % poids.

Après hydrogénation, la charge contient.....(ppm ou % poids) de diènes

EXEMPLE 2 : Hydrodésulfuration de l'essence hydrogénée selon l'étape A (comparatif)

L'essence hydrogénée dans les conditions de l'exemple 1 est hydrodésulfurée.

Un catalyseur A est obtenu par imprégnation « sans excès de solution » d'une alumine de transition, se présentant sous forme de billes, de surface spécifique 130 m²/g et de volume poreux 0,9 ml/g, par une solution aqueuse contenant du molybdène et du cobalt sous forme d'heptamolybdate d'ammonium et de nitrate de cobalt. Le catalyseur est ensuite séché et calciné sous air à 500°C. La teneur en cobalt et en molybdène de cette échantillon est de 3 % de CoO et 10 % de MoO₃.

25 ml du catalyseur A sont placés dans un réacteur d'hydrodésulfuration tubulaire à lit fixe. Le catalyseur est tout d'abord sulfuré par traitement pendant 4 heures sous une pression de 3,4 MPa à 350°C, au contact d'une charge constituée de 2% de soufre sous forme de diméthyldisulfure dans du n-heptane.

Les conditions opératoires de l'hydrodésulfuration sont les suivantes : VVH = 4 h⁻¹ (VVH = volume de charge traité par heure et par volume de catalyseur), H₂/HC = 360 l/l, P = 2,0 MPa. La température de la zone catalytique est entre 280°C et 320°C. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau 2

Tableau 2

Température de la zone catalytique (°C)	Teneur en Soufre de l'essence désulfurée (ppm)	Teneur en oléfine de l'essence désulfurée (% poids)	Octane de l'essence désulfurée (RON+MON)/2
280°C	184	23,9	83.5
300°C	90	20,2	82.4
305°C	50	17,1	80.4
320°C	12	13,6	76.5

Ex mpl 3 : Hydrodésulfuration s lon l s 'tap s A t C (comparatif)

L'essence hydrogénée dans les conditions de l'exemple 1 est hydrodésulfurée. Un second catalyseur (catalyseur C) est préparé à partir d'une alumine de transition de $140 \text{ m}^2/\text{g}$ se présentant sous forme de billes de 2 mm de diamètre. Le volume poreux est de 1 ml/g de support. 1 kilogramme de support est imprégné par 1 litre de solution de nitrate de nickel. Le catalyseur est ensuite séché à 120°C et calciné sous courant d'air à 400°C pendant une heure. La teneur en nickel du catalyseur est de 20 % poids. 25 ml du catalyseur A de l'exemple 1 et 50 ml du catalyseur C, sont placés dans un même réacteur d'hydrodésulfuration, de manière à ce que la charge à traiter (fraction lourde) rencontre tout d'abord le catalyseur A puis le catalyseur C. Les catalyseurs sont tout d'abord sulfurés par traitement pendant 4 heures sous une pression de 3,4 MPa à 350°C , au contact d'une charge constituée de 2 % de soufre sous forme de diméthyldisulfure dans du n-heptane.

Les conditions opératoires de l'hydrodésulfuration sont les suivantes : $\text{VVH} = 1,33 \text{ h}^{-1}$ par rapport à l'ensemble du lit catalytique $\text{H}_2/\text{HC} = 360 \text{ l/l}$, $P = 2,0 \text{ MPa}$. La température de la zone catalytique comprenant le catalyseur A est de 250°C à 290°C , la température de la zone catalytique contenant le catalyseur C est de 330°C .

Les résultats obtenus dans ces conditions sont reportés dans le tableau 3.

Tableau 3.

Température de la zone catalytique A (°C)	Teneur en Soufre de l'essence désulfurée (ppm)	Teneur en oléfine de l'essence désulfurée (% poids)	Octane de l'essence désulfurée (RON+MON)/2
270°C	50	20,4	82.3
290°C	13	15,6	78.7

Exemple 4 : Hydrodésulfuration selon les étapes A, B et C du procédé selon l'invention.

L'essence hydrogénée dans les conditions de l'exemple 1 est hydrodésulfurée. Un essai est réalisé dans les mêmes conditions que celles de l'exemple 3, si ce n'est que les deux catalyseurs sont placés dans deux réacteurs différents et que l'H₂S est séparé entre ces deux réacteurs. L'effluent du premier réacteur est refroidi à température ambiante, la phase liquide et la phase gazeuse sont séparées, l'H₂S de la phase liquide est strippé par un courant d'azote permettant d'éliminer l'H₂S jusqu'à une teneur de 50 ppm poids par rapport au liquide. Le liquide ainsi obtenu est alors réchauffé à la température du second catalyseur et réinjecté en présence d'hydrogène introduit avec un débit d'hydrogène de 330 l/l de charge correspondant approximativement au débit d'hydrogène entrant dans le second réacteur de l'exemple 3.

Les conditions de sulfuration et de test correspondent à celles de l'exemple 3.

Les résultats obtenus dans ces conditions sont reportés dans le tableau 4.

Tableau 4.

Température de la zone catalytique A (°C)	Teneur en Soufre de l'essence désulfurée (ppm)	Teneur en oléfine de l'essence désulfurée (% poids)	Octane de l'essence désulfurée (RON+MON)/2
260°C	48	21,3	82.5
280°C	12	16,2	79.4

Exemple 5 : Autre mode d'hydrodésulfuration selon les étapes A, B et C du procédé selon l'invention.

L'essence hydrogénée dans les conditions de l'exemple 1 est hydrodésulfurée.

5 25 ml de catalyseur A sont placés dans un réacteur tubulaire. Ce réacteur est couplé avec un second réacteur d'hydrodésulfuration contenant 13 ml du catalyseur A de l'exemple 1 et 25 ml du catalyseur C de l'exemple 3, de manière à ce que la charge rencontre tout d'abord le catalyseur A puis le catalyseur C. L'effluent du premier réacteur est refroidi à température ambiante, la phase liquide et la phase gazeuse sont

10 séparées, l'H₂S de la phase liquide est strippé par un courant d'azote permettant d'éliminer l'H₂S jusqu'à une teneur de 50 ppm poids par rapport au liquide. Le liquide ainsi obtenu est alors reheuffé à la température du second réacteur et réinjecté en présence d'hydrogène introduit avec un débit et sous une pression correspondant à celui du second réacteur de l'exemple 2. La température du premier réacteur est

15 indiquée dans le tableau 5. La température du catalyseur A présent dans la seconde zone est portée à 270°C et la température du catalyseur C présent dans le second réacteur est portée à 330°C.

Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau 5.

20

Tableau 5.

Température de la zone catalytique A (°C)	Teneur en Soufre de l'essence désulfurée (ppm)	Teneur en oléfine de l'essence désulfurée (% poids)	Octane de l'essence désulfurée (RON+MON)/2
260°C	49	23,6	83.3
280°C	10	20,2	82.3

REVENDEICATIONS

1. Procédé de production d'essence à faible teneur en soufre caractérisé en ce qu'il comprend au moins trois étapes :
 - 5 A) une première étape dans laquelle les composés soufrés présents dans l'essence sont au moins partiellement transformés en H_2S et en composés soufrés saturés,
 - B) une deuxième étape visant à éliminer l' H_2S de l'essence produite dans l'étape A,
 - 10 C) une troisième étape dans laquelle les composés soufrés saturés restant dans l'essence sont transformés en H_2S .
2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel une étape de prétraitement visant à hydrogéner les dioléfines de la charge est effectuée avant l'étape A.
- 15 3. Procédé selon l'une quelconques des revendications 1 ou 2 dans lequel la charge est une essence de craquage catalytique.
4. Procédé selon l'une quelconques des revendications 1 à 3 dans lequel l'étape A est effectuée par passage de la charge, en présence d'hydrogène, sur un catalyseur comprenant au moins un élément du groupe VIII et/ou au moins un élément du groupe VIb, au moins en partie sous forme sulfure.
- 20 5. Procédé selon la revendication 4 dans lequel l'élément du groupe VIII, lorsqu'il est présent, est le nickel ou le cobalt, et l'élément du groupe VIb, lorsqu'il est présent, est le molybdène ou le tungstène.
- 25 6. Procédé selon la revendication 5 dans lequel l'étape A est effectuée à une température comprise entre environ $210^{\circ}C$ et environ $350^{\circ}C$, sous une pression généralement comprise entre environ 1 et environ 5 MPa, avec une vitesse spatiale du liquide comprise entre environ 1 et environ $10\ h^{-1}$, et un rapport H_2/HC compris entre environ 100 et environ 600 litres.
- 30

7. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6 dans lequel l'étape C est effectuée en présence d'un catalyseur comprenant au moins un métal de base choisi dans le groupe formé par le nickel, le cobalt, le fer, le molybdène, le tungstène.
- 5 8. Procédé selon la revendication 7 dans lequel la teneur en métal de base est comprise entre 1 et 60 % poids et ledit métal est sulfuré.
- 10 9. Procédé selon l'une des revendications 1 à 8 dans lequel l'étape C est effectuée à une température comprise entre environ 200°C et environ 350°C, une pression comprise entre environ 0,5 et environ 5 MPa, une vitesse spatiale du liquide comprise entre environ 0,5 et environ 10 h⁻¹ et un rapport H₂/HC entre environ 100 et environ 600 litres par litres.
- 15 10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9 mis en oeuvre au moyen d'au moins deux réacteurs séparés, réacteur de prétraitement de la charge non compris, le premier réacteur contenant le catalyseur nécessaire à l'étape A et le deuxième au moins celui nécessaire à l'étape B.
- 20 11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9 mis en oeuvre au moyen d'au moins deux réacteurs séparés, réacteur de prétraitement de la charge non compris, le premier réacteur contenant au moins une partie du catalyseur nécessaire à l'étape A et le deuxième au moins l'autre partie de celui nécessaire à l'étape A et celui nécessaire à l'étape B.
- 25 12. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, dans lequel l'étape B est d'élimination d'H₂S est réalisée par adsorption en présence d'une masse adsorbante choisie dans le groupe constitué par l'oxyde de zinc, l'oxyde de cuivre et l'oxyde de molybdène.
- 30 13. Procédé selon la revendication 1 à 11 dans lequel l'H₂S est séparé au moyen d'une membrane.

Applicants : Blaise DIDILLON et al.

Filed : July 3, 2001

For: PROCESS COMPRISING TWO GASOLINE
HYDRODESULFURIZATION STAGES, etc.

MILLEN, WHITE, ZELANO & BRANIGAN, P.C.
DOCKET NO. PET-1899